

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-344477  
(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

G01N 30/04  
G01N 30/06  
G01N 30/08  
G01N 30/88

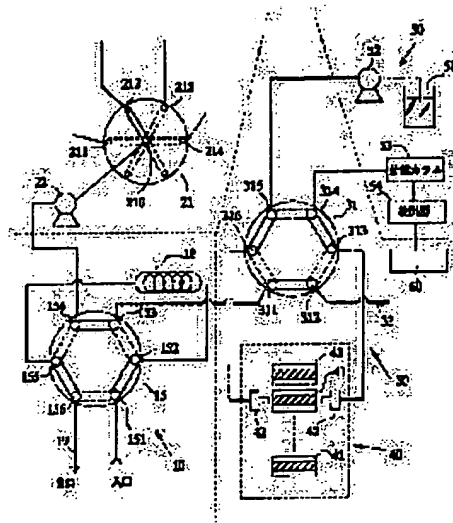
(21)Application number : 10-153402

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD  
GL SCIENCE INC

(22)Date of filing : 02.06.1998

(72)Inventor : SUZUKI AKIRA  
ANJO TOKUYUKI  
IWAMORI TOMOYUKI  
TAKAHASHI MASAKAZU  
KOSHO YOSHIKI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR MONITORING WASTE WATER OF DECOMPOSITION TREATMENT DEVICE FOR HAZARDOUS ORGANIC SUBSTANCE



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To directly measure hazardous substances, etc., in waste water actually discharged from an organic hazardous substance decomposition and treatment device and control the waste water based on the information obtained by the measurement by connecting a quantitative specimen collecting device, a solid-phase extractor, and a chromatograph to a waste water line in an on-line state.

**SOLUTION:** The waste water from a decomposing and treating unit is sent to a sample collecting section 10 as a liquid sample and the section 10 stores a fixed amount of sample in a calibration loop 18. Then methanol is made to flow to an automatic cartridge supplying device 40 through a concentration and refinement introducing section 30 by operating a solvent change-over valve 21 and discharged to a drain 32 after the methanol removing stains from a solid-phase cartridge 41. Then the methanol in the cartridge 41 is replaced with water by making the water to flow by operating the valve 21. After the methanol in the cartridge 41 is replaced with the water, the sample stored in the calibration loop 18 is sent to the cartridge 41 and hazardous organic substances are collected and concentrated. The

concentrated component is eluted and the eluate is detected by introducing the eluate to a chromatograph 50. Then the obtained data are processed and the instructive information for the discharge, storage, and retreatment of the treated water is transmitted by feeding back the information on the processed data.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

05.04.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平11-34477

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	F I	
G 0 1 N	30/04	G 0 1 N	30/04 A
	30/06		30/06 Z
	30/08		30/08 G
	30/88		30/88 C

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平10-153402	(71)出願人	000004400 オルガノ株式会社 東京都江東区新砂1丁目2番8号
(22)出願日	平成10年(1998)6月2日	(71)出願人	390030188 シーエルサイエンス株式会社 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号
		(72)発明者	鈴木 明 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ 株式会社内
		(72)発明者	安生 徳幸 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 高橋 三雄 (外1名)

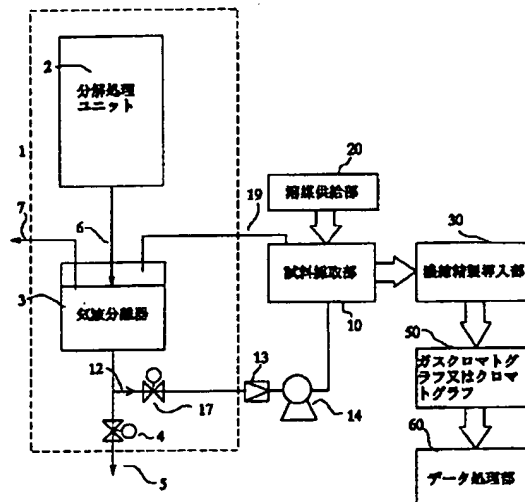
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有害有機物質の分解処理装置の排水のモニタリング方法及び装置

(57)【要約】

【課題】有害有機物質の分解処理において、排出される分解液中の各種情報を迅速に捕捉するモニタリングシステムを確立させる。

【解決手段】有害有機物質の分解処理装置の排水ラインに、検体採取装置と該採取検体より微量有害物質を抽出し、濃縮する抽出装置と、抽出された上記成分を分析処理するクロマトグラフとをオンライン接続する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有害有機物質の分解処理装置の排水ラインに、検体採取装置と該採取検体より微量有害物質を抽出し、濃縮する抽出装置と、抽出された上記成分を分析処理するクロマトグラフとをオンライン接続することを特徴とする有害有機物質の分解処理装置の排水のモニタリング装置。

【請求項2】抽出装置は固相カートリッジを順次試料供給装置に持来し、試料供給自在とすることを特徴とする請求項1に記載の有害有機物質の分解処理装置の排水のモニタリング装置。

【請求項3】有害有機物質の分解処理後の排水中より検体を採取し、固相抽出方法により微量有害物質を濃縮し、これを溶出させてクロマトグラフに導入し、対象成分の検出情報を基に有害有機物質の分解率等を算出し、分解処理装置における処理状況と照合し、分解処理装置の処理状況に反映させることを特徴とする有害有機物質処理の排水のモニタリング方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】超臨界水酸化法、アルカリ加水分解法等による有害有機物質の分解処理装置の排水のモニタリング方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】PCB等の有害廃棄物の処理には完全分解の他クローズド処理が必要である。超臨界水酸化法による有害有機物質の分解処理はこの点において優れており、注目されているが反応後の物質が存在する処理水を排水するため、有害有機物質の残存量又は濃度が行政基準値以下であるかどうか測定する必要がある。従来、排水プラントのモニタリング装置としては、分光光度計、化学発光光度計、pHメータ等種々のものが利用されている。

【0003】又、超臨界水酸化法による有害有機物質の分解処理において、排出流路を閉止し、又分岐流路により予熱機に還流する安全停止回路を備えた装置及び該装置を用いて、分解処理をする反応容器の温度、圧力、酸素含有流体と有害有機物質等との流量比を測定し、これに基づいて該装置を運転する方法が提案されている。

(特開平7-275872号公報)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の前記排水プラントのモニタリング装置では、例えば、PCBなどに代表される有害有機物質は排水基準値も低く、測定することは不可能に近い。PCBを例に挙げれば、一般的な測定法では、JIS-K0093に代表されるようにサンプリング-液相抽出(又は固相抽出)-クリーンアップ-濃縮-電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ(又はGC-MS)等多くの工程が必要であり、本目的のためには分解処理装置に大きな排水溜めを必要とし実

用に適さない。

【0005】又、前記発明においては、分解処理装置の温度、圧力、酸化剤含有流体と有害有機物質との流量比により、間接的に装置の状況を知らうだけで、実際にどのような分解処理液が排出されているのかは知ることができない。したがって、処理された排水中に有害物質が存在する場合には、そのまま自然環境中に還流する虞があり、危険である。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】そこで本発明においては、有害有機物質の分解処理において排出される分解液中の各種情報を迅速に捕捉し、分解液の安全性を保証すべく迅速な測定のためのモニタリングシステムを提案せんとするもので、有害有機物質の分解処理装置の排水ラインに定量検体採取装置と該採取検体より微量有害物質を固相抽出する固相抽出装置と、固相抽出された上記成分を分析処理するクロマトグラフとをオンライン接続することを特徴とする。

【0007】

20 【発明の実施の形態】以下、図に示す超臨界水分解処理装置を例にとって本発明を説明する。1は超臨界水分解処理装置で、分解処理ユニット2と気液分離器3より構成され、バルブ4より配水管5を経て排水される如く構成される。超臨界水分解処理装置1は、特公平1-38532号公報他により多数紹介され公知となっている。該装置は、374℃以上の温度及び2.2MPa以上の圧力で、有機物質、水及び酸素を含む気体、過酸化水素等の酸化剤の混合物を均一液相にて反応させて有機物質を酸化分解させるものである。

30 【0008】その構成としては、被処理物である有機物含有液(水)と、酸化剤溶液を夫々圧力下に予熱機に送り、次いで高压反応器にて前記超臨界条件に達するように加熱される。そして、高压反応器に入った混合物(流体)は有機物の酸化反応により発熱昇温し、有機物は主として二酸化炭素と水になり有機物中のヘテロ原子→酸、塩、塩化物となる。例えば分解対象物をPCBとした場合には、二酸化炭素+水+塩素(無機塩)となる。

40 【0009】反応生成物の排出には気液分離器を使用する方法が一般的である。排ガスを伴う処理排水は、排出管6より気液分離器3に入り、処理排水については排出管5より系外に排出させ、排ガスについては排ガス管7より排出させる。対象とする有害有機物は、前記PCB、ダイオキシン、農薬、就中BHC、CNP等の毒性の強い農薬等各種がある。

50 【0010】10は試料採取部で、その一例を挙げれば、配水管5に分取管12を接続し、バルブ17、フィルター13を介してポンプ14に連結し、該ポンプ14はバルブ15の連通孔151に連通してある。バルブ15の連通孔152、同155間に検量ループ18を設けてあり、連通孔156は気液分離器3への戻り管19を

設けてある。

【0011】20は溶媒供給部で、各種の溶媒を供給することにより、各種の洗浄、送り出しの操作を行なう。その一例として、溶媒切替バルブ21を用い、通孔211には例えばジクロロメタン、通孔212にはメタノール、通孔213には水、通孔214にはアセトニトリル／水等を夫々容器に連通させ、連通孔210はポンプ22を介してバルブ15の連通孔154に連通させてある。又、バルブ15の連通孔153は、濃縮精製導入部30の6方バルブ31の通孔311に連通してある。試料採取部10としては、このように検量ループ18を使用する方式の他にも各種の方式がある。

【0012】濃縮精製導入部30は試料採取部10にて採取された試料を濃縮、精製してガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ等の分析装置50に送入する機能を有している。その一具体例を挙げれば、6方バルブ31の通孔311は、バルブ15の連通孔153と連通し、連通孔312はドレイン32に連通してある。連通孔313と連通孔316間には固相カートリッジ41、41、…を自動的に供給し、クランプするカートリッジ自動供給装置40を設けてある。該カートリッジ自動供給装置40は固相カートリッジ41を多数並列したホルダーを移動させて固相カートリッジ41を次々にクランプ部42、42間に自動的に持来たしクランプ部42、42間にクランプする。別のクランプ部を形成することにより、固相カートリッジ41を手動にてクランプも可能である。ホルダーの移動については、直列状或いはターンテーブル型の公知のものを使用することが可能である。

【0013】捕集剤としては排出される液体の主成分が水であること、酸化（以後、燃焼と云う）分解処理後の燃焼物が無機物になること、又燃焼途中の中間体も極めて酸化極性が高く、水溶性であることに着眼し、分析目的物質の性質に応じた種類を選択する。例えば、環境水中の環境汚染物質に指定されているフェノール類やナフタレンに代表されるような多環芳香族類が目的物質の場合は、ベンゼンジビニルベンゼン系ポリマーを用いて構成した固相カートリッジ41により捕集濃縮を行う。アルキル硫酸塩を始めとするイオン性界面活性剤などの場合は、イオン交換樹脂の固相カートリッジを、血液中の微量薬物などの場合は、オクチル基やオクタデシル基、フェニル基などをシリカゲルやポリマー材などに結合させたいわゆる逆相系の固相カートリッジを使用する。固相カートリッジの形状は、たとえば内径が1～6mm、長さが1～30mmのパイプに2～100ミクロンの充填剤を詰めたものを使用する。又充填剤をテフロンやガラス繊維で固定化したディスク状の捕集材をアダプターを用いて使用しても構わない。

【0014】クロマトグラフとして、液体クロマトグラフを使用する場合、溶離液51に連通した液体クロマト

グラフ用ポンプ52を6方バルブ31の連通孔315に連通してある。又連通孔314には分離カラム53、検出器54等よりなる液体クロマトグラフ50を経てデータ処理部60に連通してある。

【0015】次いで、その作動について説明すると、分解処理ユニット2から排出される排出物を気液分離器3を経由して、液体とし、この液体の試料を排出管5より分取管12を経て試料採取部10に送る。試料採取部10に送られた試料は、バルブ15の連通孔151より連通孔152を経て検量ループ18を通り、戻り管19を経て気液分離器3に戻される。このようにして一定量の試料が検量ループ18に蓄積される。

【0016】次いで、溶媒切替バルブ21により通孔212を選択し、連通孔210からポンプ22によりメタノールを流す。然るとき、メタノールはバルブ15の連通孔154、同153を経て濃縮精製導入部30に入る。このとき、6方バルブ31の切換により、連通孔311と同316が連通し、メタノールは連通孔316からカートリッジ自動供給装置40に入り、クランプしセットしてある固相カートリッジ41の汚れを落とす同時に空気を抜き、水と馴染み易くする。そして、6方バルブ31の連通孔313、同312を経てドレイン32に排出される。

【0017】次に、同様に溶媒切替バルブ21の切換えにより水を流して固相カートリッジ内のメタノールを水に置換する。そこでバルブ15を切換、検量ループ18に収容した試料を固相カートリッジ41に送る。ここで固相カートリッジ41に有機有害物質を捕集／濃縮する。溶媒切替バルブ21の切換えによりアセトニトリル／水などの適当な混合液を送り、固相カートリッジ41中の水溶性の分析妨害物質を洗い流す。

【0018】次いで、6方バルブ31を切換え、固相カートリッジ41に濃縮されている成分を溶出し、液体クロマトグラフ50に導入する。この際、溶出成分は分離カラム53により分離され、検出器54により検出され、データ処理装置60に送られてデータ処理される。データ処理により、この情報はフィードバックされ、処理水の放出、貯蓄、再処理の判断を出し、超臨界水分解処理装置1に夫々の指示情報を伝達する。その際、固相カートリッジに濃縮した試料を効率よく送出すために、バックフラッシュ方法をとることは推奨される。これは6方バルブ31の連通孔314に液体クロマトグラフ用ポンプ52を介して溶離液51を連結し、分離カラム53を連通孔315に連結して固相カートリッジの濃縮試料を分離カラムに送る方法である。

【0019】又、試料採取部10の他例について図3により説明する。図1におけるポンプ14より戻り管19への途中に分岐管191を設け、フィルター192を介して溶媒切替バルブ21に連通させる。その連通管210は定流量ポンプ221を介して6方バルブ31に連通

10

20

30

40

50

させてある。その他は前述の図2の6方バルブ31、カートリッジ自動供給装置40、液体クロマトグラフ50は同じである。斯る装置においては、試料を直接溶媒代替バルブ21に導入し、定流量ポンプ221の容量と作動時間の設定により濃縮量を定めるもので、大量濃縮に便利である。

【0020】図4に示す試料のガスクロマトグラフ50への導入について説明すると、図4に示す装置は、溶媒気化カラムを使用する方法を示すものである。6方バルブ31の連通孔315はバルブ70の通孔71に連結してある。通孔72には微量送液ポンプ75を介して溶媒76を連結してある。又、通孔73は溶媒76に、通孔74はキャリアガス78に連結してある。連通孔79にはガスクロマトグラフ50のカラムと同程度の抵抗管791を連通させてある。

【0021】ガスクロマトグラフ50は溶媒気化カラム501、再保持カラム502を有し、排出口503を介してメインカラム504に連通し、次いで検出器505に連結し、この結果をデータ処理部60に送るように構成してある。

【0022】この作動について説明する。固相カートリッジ41に捕集された分析対象成分を溶出させ、分離のため、メインカラム504たるキャピラリーカラムまで搬送するには数10〜数100 $\mu$ lの溶媒が必要になる。この大量溶媒を全てキャピラリーカラムに送入すると種々の問題が生ずる。このため、キャピラリーカラム入口で気化させる。即ち、微量送液ポンプ75の作動により溶媒をバルブ70の通孔72、同71を経て6方バルブ31に送る。然るとき、連通孔315、同316を通り、溶媒は固相カートリッジ41に至り、そこで分析対象成分を溶出して連通孔313、同314を経てガスクロマトグラフ50に送られる。そして、溶媒気化カラム501にて溶媒を気化させ、排出口503から排出させるバルブ70を切換え、キャリアガスを通孔74、同71を介して6方バルブ31の連通孔315、同314を経由してガスクロマトグラフ50に送入する。そこで、再保持カラム502に保持された分析対象成分は、メインカラムたるキャピラリーカラム504に搬送される。そして、検出器505により検出される。

【0023】尚、この際、固相カートリッジ41内の水分を乾燥させるために、窒素、ヘリウム等のバージガスを流すことは推奨される。この一例として、バルブ80を設け、その連通孔83にバージガスを連通させ、連通孔82は6方バルブ31の連通孔311に連通させてあ

る。又、その連通孔81は6方バルブ15の連通孔153に連通させてある。このような機構により、固相カートリッジ41の乾燥を行う。

【0024】クロマトグラフ50の分析を基に、データ処理部60にて処理し、例えばPCBを対象物とした場合には、PCB分解率(%)、脱塩素化率(%)、TOC分解率(%)を算定し、安全基準に照らして、この処理情報を分解処理装置の制御部にフィードバックする。例えば、処理温度、処理圧力は勿論のこと、対象成分の供給流量(時間当り)、SCW/PCB流量比、空気比(供給したPCB廃液を理論的に100%酸化分解するのに必要な空気量との比)等の各条件の見直し、その他により分解処理装置の運行を追従させる。

【0025】

【発明の効果】上記の如き本発明によれば、有害有機物質の分解処理装置の排水ラインに定量検体採取装置と該採取検体より微量有害物質を固相抽出する固相抽出装置と、固相抽出された上記成分を分析処理するクロマトグラフとをオンライン接続するので、実際に排出される分解処理液により、直接排水中の対象物質、有害物質が測定でき、その測定情報に基づき、排水の排出停止を含む制御をなし、自然環境への有害物質の還流を防止することができる。又、これら測定情報を基礎に分解処理装置の運行状況を制御し、安全基準を満たす運行処理を行うことができる。然も、これらは経時変化に応じて即応態勢を執ることができ、安全確保に万全を期することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明一実施例概略フロー説明図

【図2】同上要部回路説明図

【図3】他実施例一要部説明図

【図4】同上ガスクロマトグラフ使用例概略説明図

【符号の説明】

1 超臨界水分解処理装置

2 分解処理ユニット

3 気液分離器

4 バルブ

5 排水管

6 排出管

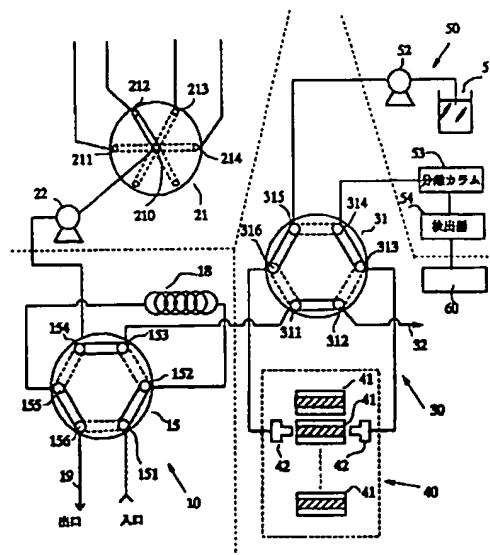
7 排ガス管

10 試料採取部

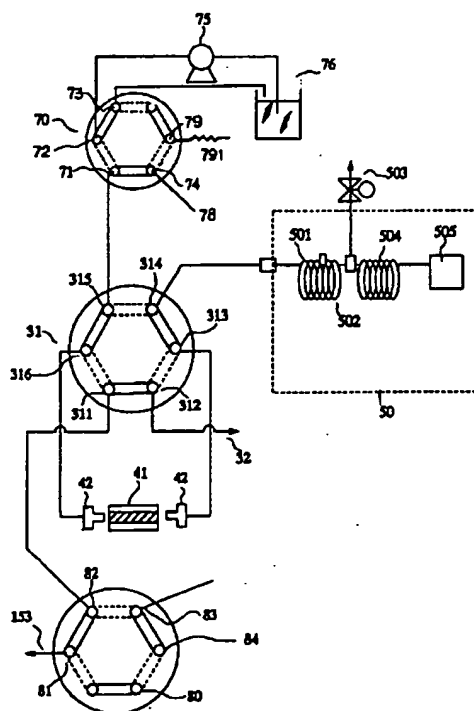
20 溶媒供給部

30 濃縮導入部

【圖2】



【圖4】



## フロントページの続き

(72)発明者 岩森 智之  
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ 株式会社内

(72)発明者 高橋 正和  
埼玉県入間市狭山ヶ原237番地の2 ジー  
エルサイエンス 株式会社武蔵工場内

(72)発明者 古庄 義明  
埼玉県入間市狭山ヶ原237番地の2 ジー  
エルサイエンス 株式会社武蔵工場内